Beiträge zur Kenntnis aromatischer Arsine und Stibine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Adolf Lettermann
aus **Elberfeld.**

Rostock.
Rats- und Universitäts-Buchdruckerei von Adlers Erben, G. m. b. H.
1911.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

in Verehrung und Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553615_0075

Einleitung.

Von der großen Anzahl organischer Verbindungen verdient besonderes Interesse die Klasse derer, die die Elemente der Stickstoffreihe enthalten. Außer dem Stickstoff selbst, der am innigsten mit der organischen Chemie verknüpft ist, gehören dazu die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth.

Die große Ausdehnung, die das Gebiet der organischen Arsenverbindungen im Laufe der Jahre genommen hat und ebenfalls ihre Verwendung in neuerer Zeit zu therapeutischen Zwecken berechtigen diese zu einer Sonderstellung.

Es sei erinnert an die Verwendung des aminophenylarsinsauren Natriums durch Robert Koch (1906 bis 1907) bei der Behandlung der Schlafkrankheit und an das von Ehrlich entdeckte Dioxydiaminoarsenobenzol, das mit Erfolg als Bekämpfer der Syphilis Anwendung findet.

Schon im Jahre 1760 entdeckte Cadet bei der Destillation von Kaliumacetat mit As_2O_3, daß eine Vereinigung des Arsens mit der Essigsäure stattgefunden hatte, jedoch erkannte er nicht die Konstitution dieser

Verbindung. Auch die theoretischen Spekulationen der Chemiker Berzelius[1]), Laurent und Dumas schafften keine Klarheit über die Zusammensetzung dieses Körpers. Erst Bunsen[2]) gelang es nach mühevollen Versuchen im Jahre 1839 für die Verbindung die richtige Formel ($C_4H_{12}As_2O$) zu ermitteln und daraus die Chlor-, Brom- und Cyanverbindung darzustellen. Durch Behandeln dieses Oxydes mit Zink im CO_2-Strom gelangte Bunsen 1842 zu einer Verbindung $C_4H_{12}As_2$, die er auf Vorschlag von Berzelius wegen ihres unangenehmen Geruches „Kakodyl" nannte.

Durch diese Studien hat Bunsen den Grundstein gelegt für alle aliphatischen Arsenverbindungen, die dann weiter studiert und erweitert wurden von Kékulé[3]), Frankland[4]), Kolbe[5]), Cahour und Riche[6]), Landolt[7]), Wöhler[8]), Bayer[9]) u. a.

Weit umfangreicher wie die Arsenverbindungen der aliphatischen Reihe sind die der aromatischen, deren Entdeckung wir A. Michaelis verdanken.

Durch Einwirkung von PCl_3 auf aromatische Kohlenwasserstoffe in der Hitze[10]) oder bei Gegenwart

---

[1]) Ann. 27, 148.
[2]) Ann. 31, 175.
[3]) Ann. 106, 129.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 71, 215.
[5]) Handwörterbuch 3, 442; 4, 222.
[6]) Compt. rend. 36, 100; 39, 541.
[7]) Ann d. Chem. u. Pharm. 89, 301.
[8]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 103, 375.
[9]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 105, 265.
[10]) Ann. 181, 265.

von $AlCl_3$[1]) gelangte A. Michaelis zu primären Chlorphosphinen z. B.

$$C_6H_6+PCl_3 = C_6H_5PCl_2+HCl.$$

Versuche aus $AsCl_3$ und Kohlenwasserstoffen mit denselben Hilfsmitteln zu primären Chlorarsinen zu gelangen, hatten keinen Erfolg[2]). Dagegen wurden diese Arsine leicht erhalten von A. Michaelis und La Coste[3]) durch die Einwirkung von $AsCl_3$ auf aromatische Quecksilberverbindungen:

$$R_2Hg+2AsCl_3 = 2RAsCl_2+HgCl_2.$$

So wurden dargestellt das Phenylchlorarsin ($C_6H_5AsCl_2$) und das ortho- und para-Tolylchlorarsin ($C_6H_4CH_3AsCl_2$).

Das erste tertiäre Arsin, Triphenylarsin wurde aufgefunden als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl[4]) auf $AsCl_3$; jedoch ist es auf diese Art in größeren Mengen nicht erhaltbar. Man stellte es früher dar durch Destillation von Phenylarsenoxyd, wobei sich folgender Vorgang abspielt:

$$3C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As+As_2O_3.$$

Ganz anderer Methoden bedient man sich heute zur Darstellung dieser aromatischen Arsine. Während man früher von den primären ausging und daraus die tertiären darstellte, stellt man jetzt aus den tertiären Arsinen die primären her.

[1]) Ann. 212, 204.
[2]) Ann. 201, 191.
[3]) Ann. 201, 203.
[4]) Ann. 201, 237.

Wir haben zur Darstellung tertiärer Arsine zwei Methoden zu Gebote: das ist die von Michaelis-Reese[1]) und von Grignard[2]).

Letztere Reaktion kann allgemein Anwendung finden, wenn das betreffende aromatische Halogenid mit Mg reagiert, indem man die erhaltene Magnesiumverbindung mit $AsCl_3$ zusammenbringt; aber auch dann ist die Michaelis-Reesesche Methode zuweilen vorzuziehen. So wurde z. B. von Stilp[3]) nachgewiesen, daß diese Methode bei der Darstellung von Triphenylarsin und -phosphin bessere Ausbeuten lieferte. Sie beruht darauf, daß man in einer Lösung von Aether oder Benzol ein aromatisches Halogenid und $AsCl_3$ mit metallischem Natrium in Reaktion treten läßt, wobei sich folgender Vorgang abspielt:

$$3RCl + AsCl_3 + 6Na = R_3As + 6NaCl.$$

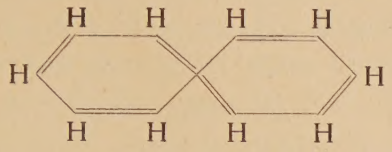
Es wurden so von A. Michaelis und seinen Schülern u. a. folgende Arsine erhalten[4]):

Triphenylarsin $(C_6H_5)_3As$;
o-m-p-Tritolylarsin $(C_6H_4CH_3)_3As$;
m-Trixylylarsin $(C_6H_3(CH_3)_2)_3As$;
p-Tricumylarsin $(C_6H_4C_3H_7)_3As$;
α- u. β-Trinaphtylarsin $(C_{10}H_7)_3As$.

Diese Arsine enthalten mit Ausnahme des ersten und letzten, Substituenten des Benzols mit aliphatischen Seitenketten. Es war daher nicht uninteressant zu

[1]) Ann. 229, 259.
[2]) Ber. 37, 219.
[3]) Dissertation 1910.
[4]) Ann. 320, 282.

untersuchen, ob ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit einer aromatischen Seitenkette wie z. B. das Diphenyl:



$(C_6H_5C_6H_5)$

auch solche Arsine bildet und wie sich diese verhalten. Die Darstellung und das Studium solcher Körper war meine Aufgabe.

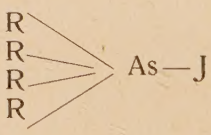
Um das tertiäre Arsin, Tridiphenylarsin zu bekommen, versuchte ich zunächst Monobromdiphenyl mit Hilfe der Grignardschen Reaktion mit $AsCl_3$ zu kuppeln; jedoch reagierte dieser Körper nicht mit dem Magnesium. Dagegen konnte ich das Tridiphenylarsin leicht erhalten nach der Michaelis-Reese schen Methode. Wie alle übrigen tertiären Arsine ist auch das Tridiphenylarsin eine schön krystallinische Verbindung.

Den tertiären Arsinen eigen ist ihre Fähigkeit bis zur Pentavalenz Halogen aufzunehmen, was bei den anorganischen Arsenverbindungen nicht immer möglich ist. Ersetzt man die beiden Halogenatome durch Sauerstoff oder durch Hydroxylgruppen, so entsteht das Oxyd oder Hydroxyd des tertiären Arsins von neutraler Reaktion. Ebenso bildet sich bei Einwirkung von H_2S auf einen dieser Additionsprodukte das Sulfid von neutralem Charakter.

Die Dichloride und Dibromide der Arsine werden

erhalten durch direkte Einwirkung des Halogens auf eine Lösung des Arsins in trockenem Tetrachlorkohlenstoff. Mit Alkohol oder durch Einwirkung des Halogens auf eine Lösung des Arsins in gewöhnlichem Tetrachlorkohlenstoff gehen sie über in Oxydchloride oder Oxybromide, mit Ausnahme der Dibromide des Tricumylarsins und Trimesitylarsins, die auch aus Alkohol umkrystallisiert keine Veränderung erleiden. In ihrer Darstellungsweise und Verhalten zeigten die von mir dargestellten Halogenadditionsprodukte und die entsprechenden Oxyhalogenide des Tridiphenylarsins keine Abweichung. Ebenso wurde aus ihnen, wie allgemein aus analogen Derivaten, durch Einwirkung von Ammoniak oder H_2S in alkoholischer Lösung das Oxyd bezw. das Sulfid erhalten.

Die tertiären Arsine haben ferner die Eigenschaft sich mit Jodmethyl oder Jodäthyl zu Arsoniumverbindungen zu vereinigen, so daß hier Additionsprodukte von der Konstitution der Ammoniumverbindungen entstehen. Wie sich diese von NH_4OH, lassen sich die Arsoniumverbindungen ableiten von AsH_4OH bezw. aus dem Salz AsH_4J durch Ersatz der 4H-Atome durch organische Radikale:



Als Vertreter dieser Verbindungen stellte sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf Tridiphenylarsin, das Tridiphenylmethylarsoniumjodid dar und aus

diesem mit frisch bereitetem Chlorsilber die Chlorverbindung. Alle diese Additionsprodukte des Tridiphenylarsins sind schön krystallinische Körper.

Oben ist bereits angedeutet, daß man aus dem leicht zu erhaltenden tertiären Arsinen zu den primären gelangt. Diese Methode von A. Michaelis besteht darin, die tertiären Arsine mit einem Überschuß von $AsCl_3$ im Rohr je nach Art des Radikals auf 150—300° zu erhitzen, wobei die Reaktion folgendermaßen verläuft:

$$R_3As + 2AsCl_3 = 3RAsCl_2.$$

Nach dieser Methode wurden dargestellt[1]):

Phenylchlorarsin $C_6H_5AsCl_2$;
p-m-o-Tolylchlorarsin $C_6H_4CH_3AsCl_2$;
p-Anisylchlorarsin $C_6H_4OCH_3AsCl_2$;
p-Phenetylchlorarsin $C_6H_4OC_2H_5AsCl_2$;
p-m-Xylylchlorarsin $C_6H_3(CH_3)_2AsCl_2$;
p-Cumylchlorarsin $C_6H_4[CH(CH_3)_2]AsCl_2$;
α- u. β-Naphtylchlorarsin $C_{10}H_7AsCl_2$.

Die Dichloride, $RAsCl_2$, sind je nach Schwere des Radikals flüssig oder fest und lassen sich durch Destillation rein erhalten.

Dagegen gelang es mir nicht, das Chlorarsin des Diphenyls, das ebenfalls durch Spalten des Tridiphenylarsins mit $AsCl_3$ dargestellt wurde, direkt zu isolieren, da es auch unter stark vermindertem Druck nicht destillierbar ist. Ich erhielt es erst indirekt aus dem Oxyd durch Behandeln mit konz. Salzsäure.

[1]) Ann. 320, 285, 301, 326, 330, 339, 342.

Die primären Chlorarsine nehmen noch 2 Chlor auf, indem sie in die leicht durch die Feuchtigkeit der Luft zerfließlichen Tetrachloride übergehen, durch Wasser werden sie direkt in die Säuren übergeführt:

$$RAsCl_2+Cl_2 = RAsCl_4$$
$$RAsCl_4+3H_2O = RAsO(OH)_2+4HCl.$$

Auf diese Weise wurden von A. Michaelis[1]) mehrere Säuren dargestellt. Aber auch durch Oxydation der Chlorarsine mit Wasserstoffsuperoxyd in Eisessiglösung oder mit Salpetersäure können die primären Arsinsäuren erhalten werden, ohne daß die Salpetersäure nitrierend wirkt. Die Arsinsäure des Diphenyls habe ich sowohl aus dem unbeständigen Tetrachlorid als auch durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd aus dem Diphenylarsinoxyd und -dichlorid gut erhalten können.

Im Gegensatz zu aromatischen Carbonsäuren und Phosphinsäuren lassen sich die Arsinsäuren durch Chlor oder Brom nicht in die Halogensäuren überführen. Eine Amidoarsinsäure, die Amidophenylarsinsäure, deren Na-Salz unter dem Namen „Atoxyl" im Handel bekannt ist, wurde schon im Jahre 1863 von Bechamp[2]) durch Erhitzen von arsensaurem Anilin auf 190—200° erhalten. Bechamp hielt diesen Körper für das Arsensäureanilid:

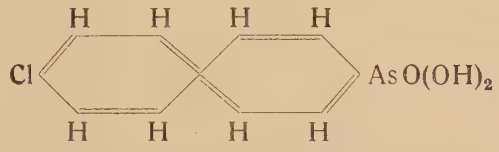
$$C_6H_5NHAsO(OH)_2$$

Die Untersuchungen von Ehrlich und Bertheim[3]) führten erst zur Aufklärung der Konstitution

[1]) Ann. 201, 203 und 320, 303, 328, 333, 338, 340, 343.
[2]) Comp. rend. 56 I., 1173.
[3]) Ber. 40, 3292.

dieser Verbindung. Durch Nitrieren der Phenylarsinsäure mit 100 % Salpetersäure stellte A. Michaelis[1]) und Loesner die Nitrophenylarsinsäure dar, aus der von Bertheim durch Reduktion ebenfalls eine Amidophenylarsinsäure erhalten wurde.

Von der Vermutung ausgehend, daß bei der Arsinsäure des Diphenyls das in Parastellung zum Arsen befindliche Phenylradikal relativ leicht angreifbar sei, versuchte ich die Säure unter Zuhilfenahme von $FeCl_3$ als Chlorüberträger zu chlorieren, um eine Säure zu bekommen etwa von der Formel:



Dieser Versuch blieb aber erfolglos, indem nach der Behandlung mit Chlor die Säure unverändert zurückerhalten wurde.

Als weitere Derivate des Chlorarsins des Diphenyls stellte ich das Sulfid aus dem Oxyd in alkoholischer Lösung mit H_2S und das Arsenodiphenyl dar.

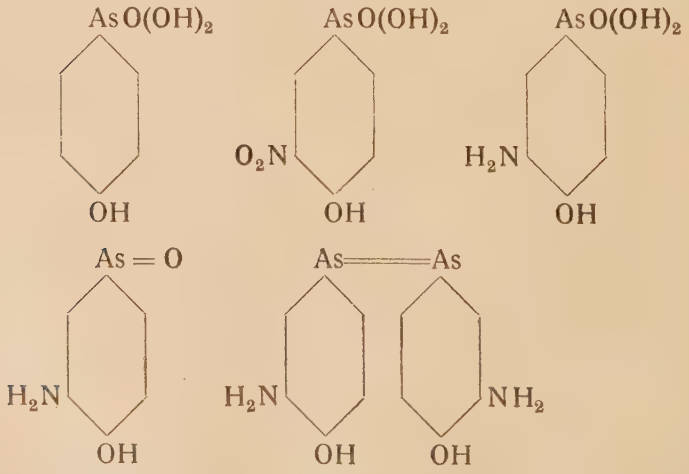
Von A. Michaelis und Schulte wurden im Jahre 1881 die Arsenoverbindungen erhalten, die analog den Azoverbindungen konstituiert sind, indem an Stelle des Stickstoffatoms Arsen tritt. Durch Einwirkung von phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung auf das Oxyd fallen sie in der Wärme glatt aus und bilden sich nach der Formel:

$$2RAsO + 2H_3PO_3 = RAs:AsR + 2H_3PO_4.$$

[1]) Ann. 320, 244.

Das Arsenodiphenyl erwies sich in allen organischen Lösungsmitteln als unlöslich und konnte infolgedessen nicht umkrystallisiert werden. Wie die Analyse zeigt, wurde die Verbindung aus dem Reaktionsgemisch gleich rein erhalten.

Zu diesen Arsenoverbindungen gehört das oben angeführte von Ehrlich entdeckte Präparat, das unter dem Namen „Salvarsan" in den Handel kommt. Nach einem Verfahren der Höchster Farbwerke[1]) wird es erhalten, indem man zunächst durch Erhitzen von Phenol mit Arsensäure die p-Phenolarsinsäure darstellt und diese nitriert, wobei die Nitrogruppe in Orthostellung zur OH-Gruppe tritt. Durch geeignete Reduktionsmittel kann diese Nitrophenolarsinsäure direkt zum Dioxydiamidoarsenobenzol reduziert werden. Als Zwischenprodukte entstehen hierbei Amidophenolarsinsäure und Amidophenylarsenoxyd.



[1]) Zentralblatt für Pharmazie 1911 Nr. 35, 322.

Bei weitem nicht so reich wie die Literatur der aromatischen Arsine ist die der Stibine.

Herr Prof. A. Michaelis weist in seinem Vortrag über aromatische Arsine, gehalten in der Sitzung der Naturf. Gesellsch. zu Rostock am 29. Juli 1910, auf die Möglichkeit hin, daß auch aromatische Stibine gegen niedere Organismen sehr wirksam sein könnten. Schon aus diesem Grunde ist zu erwarten, daß in nächster Zeit dieses Gebiet weiter aufgeschlossen wird.

Die bewährte Methode von A. Michaelis und Reese[1]) zur Darstellung tertiärer Arsine und Phosphine läßt sich auch auf Stibine gut übertragen, ebenso wie die Grignard sche Reaktion unter den bei den Arsinen angeführten Bedingungen brauchbar ist. Doch ist, wie die Darstellung des Triphenylstibins[2]) erkennen läßt, ein wesentlicher Unterschied zwischen dieser Verbindung und dem analogen Arsin. Während das tertiäre Arsin rein nach der ersten Methode erhalten wird, bildet sich von dem Stibin gleich ein Additionsprodukt, das wiederum die interessante Eigenschaft besitzt, leicht mit H_2S zum tertiären Stibin reduziert zu werden. Wir haben, wie die Formel:

$$(C_6H_5)_3SbCl_2 + H_2S = (C_6H_5)_3Sb + 2HCl + S$$

zeigt, einen Körper, dessen Gleichgewicht stark nach den Radikalen hingezogen ist.

Durch vorsichtiges Behandeln der Triphenyl-stibinhaloide mit H_2S in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung

[1]) Ann. 229, 295.
[2]) Ann. 233, 42.

ist es L. Kaufmann[1]) gelungen, das Sulfid zu erhalten. Er nimmt an, daß in der alkoholisch-ammoniakalischen Lösung das Chlorid als solches nicht mehr vorhanden ist, sondern daß sie das Hydroxyd: $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$ bezw. das Alkoholat: $(C_6H_5)_3Sb(OC_2H_5)_2$ enthält. Es findet dann eine Umsetzung statt nach der Formel:

$$(C_6H_5)_3Sb(OH)_2 + H_2S = (C_6H_5)_3SbS + H_2O.$$

Ein sekundäres Stibin wurde zuerst bei der Darstellung von Triphenylstibin von A. Michaelis und Reese[2]) als Nebenprodukt gefunden. Es muß sich nach der Formel:

$$2C_6H_5Cl + SbCl_3 + Na_2 = (C_6H_5)_2SbCl_3 + 2NaCl$$

gebildet haben. Da nun der Ausgangskörper für sekundäre Stibine das Diphenylchlorstibin ist, in dem Antimon dreiwertig auftritt, wurde in derselben Arbeit vergeblich versucht, diese Verbindung durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Triphenylstibin zu erhalten. Dieses Diphenylchlorstibin ist erst von A. Michaelis[3]) in Verbindung mit Günther gewonnen worden, als sie versuchten, das von Hasenbäumer[4]) dargestellte primäre Stibin aus Triphenylstibin in Xyloll-lösung und $SbCl_3$ unter Druck, wieder zu bekommen. Unter diesen Bedingungen bildete sich bei 240° das Diphenylchlorstibin, jedoch war die Ausbeute relativ gering.

[1]) Patentschrift Nr. 223694.
[2]) Ann. 233, 45.
[3]) Ber. 44, 2316.
[4]) Ber. 31, 2910.

Wie es A. Michaelis und La Coste[1]) gelang durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf $AsCl_3$ unter gewöhnlichem Druck primäre Arsine darzustellen, studierte ich die Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf $SbCl_3$ unter gewöhnlichem Druck und zwar zunächst in Xylollösung. Aus dem praktischen Teil dieser Arbeit ist zu ersehen, daß diese Reaktion nicht zu primären, sondern zu sekundären Stibinen führte. Die Ausbeute wurde durch Verwendung von Benzol als Lösungsmittel derart erhöht, daß diese Methode vorläufig gut zur Darstellung sekundärer Stibine Anwendung finden kann. Da mir so das reine Diphenylstibinoxyd gut zugänglich war, ging ich dazu über, das Verhalten dieses Körpers weiter zu studieren.

Zunächst stellte ich durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Oxyd in alkalischer Lösung die schon bekannte Säure[2]) dar und versuchte sie mit Alkalien und organischen Basen zu einem Salz zu vereinigen. Es wird sich dieses wohl in den Lösungen aller Basen gebildet haben, aber es gelang mir nicht, ein Salz zu isolieren. Die Säure ist so schwach und ihre Salze infolgedessen so weit dissoziiert, daß sie auf Zusatz von Wasser ganz wieder ausfällt. Durch H_2S wurde die Säure zu dem schon bekannten Sulfid[3]) des dreiwertigen Antimons reduziert.

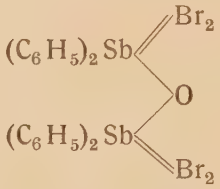
Aus diesem Sulfid versuchte ich ein den anorganischen Sulfosalzen entsprechendes Salz darzustellen.

---

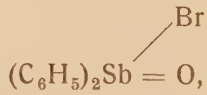
[1]) Ann. 201, 203.
[2]) Ann. 233, 59; Ber. 44, 2319.
[3]) Ann. 44, 2318.

Läßt man in alkoholischer Lösung auf das Sulfid die berechneten Mengen Schwefel und Natriumsulfid einwirken, so bleibt nach Verdunsten des Alkohols ein gelber Rückstand, der sich vorübergehend klar in Wasser löst; aber bald trübt sich die Lösung und es scheidet sich Schwefel und das Sulfid aus. Es ist anzunehmen, daß sich das Salz gebildet hat, wie auch L. Kaufmann[1]) ein organisches Sulfosalz aus Triphenylstibin in Lösung beobachtet hat, aber es konnte nicht isoliert werden.

Es gelang ferner aus dem Oxyd ein Bromadditionsprodukt darzustellen von der Formel:



Mit Alkohol behandelt zersetzt sich dieser Körper stufenweise so, daß sich zunächst ein schwer lösliches Produkt bildet und ein leicht lösliches. Das schwerlösliche war der Analyse nach ein Oxybromid von der Formel



und das leichtlösliche hatte beim Eindampfen noch mehr Brom verloren. Wieder aufgenommen in Alkohol, schied sich daraus die Säure aus.

[1]) Patentschrift 223694.

Anders verhält sich eine ätherische oder Chloroformlösung des Oxyds bei Behandeln mit trocknem Chlor. Hierbei erhielt ich einen Körper, der wie sein Schmelzpunkt und Analyse zeigen, analog dem bereits von A. Michaelis und Reese[1]) und später von Günther[2]) dargestellten Diphenylstibinchlorid ist. Es ist anzunehmen, daß sich auch hierbei zunächst das Tetrachlorid gebildet hat. Die Neigung dieses Körpers sich zu spalten ist aber so groß, daß geringe Mengen von HCl die Umsetzung bewerkstelligen nach der Formel:

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2Sb{=}Cl_2 \\ \qquad\qquad\quad \rangle O \\ (C_6H_5)_2Sb{=}Cl_2 \end{matrix} + 2HCl = 2(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$$

Nach der Grignardschen Synthese habe ich noch eine andere Art von Stibinen erhalten, bei denen zwei aromatische Radikale und der Methylrest am Antimon gebunden sind. Diese Verbindung ist der Analyse nach nicht ganz rein, doch läßt sich ein Derivat derselben, das Diphenylmethylstibinbromid, in reinem Zustande erhalten.

---

[1]) Ann. 233, 59.
[2]) Ber. 44, 2318.

Praktischer Teil.

Tridiphenylarsin

$(C_6H_5C_6H_4)_3As.$

Entsprechend den in der Einleitung angegebenen Methoden zur Darstellung tertiärer Arsine läßt sich das Tridiphenylarsin aus dem halogenierten Kohlenwasserstoff Monobromdiphenyl und Arsentrichlorid durch Kondensation erhalten. Es erwies sich hierbei die von Michaelis und Reese[1]) angegebene Methode als am brauchbarsten. Mehrere Versuche nach der Grignard'schen Methode blieben erfolglos, da wie schon in der Einleitung gesagt, das Monobromdiphenyl mit aktiviertem Magnesium nicht in Reaktion gebracht werden konnte. Nach der Angabe von Schultz[2]) wurde das Monobromdiphenyl durch direktes Bromieren von Diphenyl in Schwefelkohlenstofflösung erhalten, jedoch nicht ganz frei von Diphenyl, was aber auf die Kondensation keinen nachteiligen Einfluß hat. Das Resultat der Bromierung ist sehr unbefriedigend, da im günstigsten Falle aus 100 g Diphenyl nur 40 g Monobromdiphenyl erhalten wurden. Als Hauptnebenprodukt bildet sich dabei Dibromdiphenyl, das durch fraktionierte Destillation leicht isoliert werden kann.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. G. 15, 1610.
[2]) Ann. d. Ch.

Zur Darstellung des Tridiphenylarsins werden molekulare Mengen von Monobromdiphenyl (23 g) und Arsentrichlorid (6 g) in einem Rundkolben in etwa 150 ccm wasserfreien Aether gelöst und dazu ein kleiner Überschuß von Natrium (5 g) in Drahtform gepreßt. Um die Reaktion zu beschleunigen, setzt man dem Reaktionsgemenge einige Tropfen Aethylacetat zu und erhitzt dann das Ganze zur Einleitung der Reaktion am Rückflußkühler. Nach 5—6 Stunden ist die Reaktion beendet; man erhitzt noch kurze Zeit, filtriert und läßt den Aether an der Luft verdunsten. Das Tridiphenylarsin setzt sich in Krusten auf dem Boden und an den Wänden des Kolbens fest und löst sich nicht leicht wieder in der angewandten Menge Aether auf. Es ist deshalb vorteilhaft, den Rückstand noch ein- bis zweimal in Benzol auszukochen, da der Körper in diesem bedeutend leichter löslich ist als in Aether. Die Eigenschaft des Tridiphenylarsins, sich in Alkohol nicht zu lösen, bietet bei der Reinigung große Vorteile. Mit Alkohol ausgekocht gehen Ausgangsprodukte und Nebenprodukte in Lösung und fast reines Tridiphenylarsin bleibt feinkrystallinisch, etwas gelblich zurück. Aus Aether oder Benzol und Alkohol erhält man reine weiße Kryställchen, die bei 183° schmelzen. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 7 g. Außer in Alkohol löst sich der Körper in fast allen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Aether, Ligroin, Petroläther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Elementaranalyse:

0,2108 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6244 g CO_2 und 0,0972 g H_2O.

Arsenbestimmung:

0,3742 g Substanz lieferten 0,1080 g $As_2Mg_2O_7$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_7)_3As$.	
C = 80,85 %	80,78 %
H = 5,09 %	5,16 %
As = 14,04 %	13,94 %.

Additionsprodukte des Tridiphenylarsins.

Tridiphenylarsindichlorid.

$(C_6H_5C_6H_4)_3AsCl_2$.

In eine Lösung von Tridiphenylarsin in mit Chlorcalcium getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff leitet man einen trocknen Strom von Chlorgas. Aus der zunächst trübe werdenden Lösung fällt das Dichlorid als gelblich-weißes krystallinisches Pulver aus, das gleich abfiltriert und mit wasserfreiem Aether ausgewaschen wird.

Schmelzpunkt des Körpers 262 °.

Chlorbestimmung:

0,2148 g Substanz ergaben 0,0946 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3AsCl_2$	
Cl = 11,73 %	10,89 %

Die Ungenauigkeit der Analyse läßt darauf schließen, daß eine teilweise Zersetzung des Dichlorids in Oxychlorid stattgefunden hat. Um den Körper gänzlich rein zu bekommen, wiederholte ich die Darstellung und verwandte nach sofortigem Absaugen des Niederschlages an Stelle von Aether wasserfreien Tetrachlorkohlenstoff zum Auswaschen. Die unmittelbar nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator ausgeführte Analyse ergab ein befriedigendes Resultat.

Chlorbestimmung:

0,1846 g Substanz ergaben 0,0866 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3AsCl_2$	
Cl = 11,60 %	11,73 %.

Tridiphenylarsinoxychlorid

$$(C_6H_5C_6H_4)_3As\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

Anstatt des Tetrachlorkohlenstoffs verwendet man als Lösungsmittel käufliches Chloroform und leitet in diese Lösung Chlorgas.

Das primär sich bildende Dichlorid wird durch den dem Chloroform anhaftenden Alkohol in das Oxy-

chlorid übergeführt. Ein Überschuß von Chlor wird mit Kohlensäuregas verdrängt und die klare Lösung mit Aether bis zur Trübung versetzt. Nach einiger Zeit fällt das Oxychlorid als gelblich krystallinisches Pulver aus. Aus einer heißen Benzollösung scheidet sich der Körper zunächst in Flocken aus, die sich nach mehrtägigem Stehen in schöne gelbe Krystallbüschel verwandeln. In Alkohol gelöst und eingedampft, erhält man eine harzige Masse, die durch Reiben zum Erstarren gebracht werden kann. Der Körper schmilzt bei 96°.

Chlorbestimmung:

0,2024 g Substanz ergaben 0,0488 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3As<^{OH}_{Cl}$	
Cl = 6,04 %	5,98 %.

Tridiphenylarsindibromid

$(C_6H_5C_6H_4)_3AsBr_2$.

Die Darstellungsweise dieser Verbindung ist ähnlich der des entsprechenden Chlorids. Hierbei ist ganz besonders zu beachten, daß ein Überschuß von Brom vermieden wird, da man sonst ölige Produkte erhält.

Es wurden 2 g Tridiphenylarsin in trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Umrühren nur so lange getrocknetes Brom tropfenweise hinzugegeben, wie die Lösung farblos bleibt. Das sich sofort krystal-

linisch ausscheidende Dibromid wird nach dem Absitzen gleich filtriert, mit trockenem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator analysiert. · Schmelzpunkt 168 °.

Brombestimmung:

0,2264 g Substanz ergaben 0,1336 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3AsBr_2$	
Br = 25,36 %	25,11 %.

Tridiphenylarsinoxybromid

$$(C_6H_5C_6H_4)_3As{<}^{OH}_{Br.}$$

Das Oxybromid wird leicht erhalten, indem man eine Auflösung von Tridiphenylarsin in käuflichem Chloroform mit Brom sättigt. Zur Entfernung des überschüssigen Broms, dampft man die klare Lösung auf dem Wasserbade ein, wonach das Oxybromid als eine ölige Masse zurückbleibt. Nach dem Erkalten wird es ebenfalls wie das Oxychlorid durch Reiben fest. Aus Alkohol und Benzol läßt sich das Oxybromid umkrystallisieren. Die Krystalle sintern zusammen bei 90 ° und schmelzen bei 145 °.

Brombestimmung:

0,1926 g Substanz ergaben 0,0640 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3As<^{OH}_{Br}$	
Br = 14,07 %	14,14 %.

Tridiphenylarsinoxyd

$(C_6H_5C_6H_4)_3AsO.$

Eine alkoholische Lösung des Tridiphenylarsindichlorids, Oxychlorids, Dibromids oder Oxybromids versetzt man im Überschuß mit Ammoniak und filtriert den entstehenden weißen flockigen Niederschlag nach längerem Stehen ab. Aus einer Lösung von Benzol scheidet sich das weiße Oxyd in schönen Krystallen nach Zusatz von Ligroin aus. Bei 256 ° sintert es zusammen und schmilzt glatt bei 264 °.

Elementaranalyse:

0,1920 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,5522 g CO_2 und 0,0874 g H_2O..

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3AsO$	
C = 78,52 %	78,44 %.
H = 4,94 %	5,09 %.

Tridiphenylarsinsulfid

$(C_6H_5C_6H_4)_3AsS.$

Das Sulfid wird erhalten, indem man irgend eine der vorher beschriebenen tertiären Arsine dieser Reihe in Alkohol löst und Schwefelwasserstoff einleitet. Die

Lösung wird zunächst getrübt und nach etwa einer halben Stunde scheidet sich aus ihr ein weißes Krystallpulver, das in Petroläther, Aether und Ligroin unlöslich ist. Aus einer Benzollösung umkrystallisiert bekommt man das Sulfid in größeren Krystallen, die bei 228 ° schmelzen.

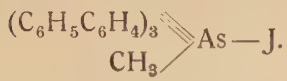
Schwefelbestimmung:

0,2036 g Substanz lieferten 0,0846 g $BrSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3AsS$	
S = 5,66 %	5,70 %.

Tridiphenylarsoniumverbindungen.

Tridiphenylmethylarsoniumjodid



In einem kleinen Erlemeyer-Kölbchen werden 3 g Tridiphenylarsin mit Methyljodid überschichtet und mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Das Tridiphenylarsin geht gleich nach dem Erwärmen in Lösung und die gebildete Verbindung scheidet sich in kleinen Krystallen an den Wänden ab. Man filtriert diese ab und wäscht mehrmals mit Aether aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Größere schöne gelbe Krystallbüschel liefern nach mehrtägigem Stehen verdünnte Benzol- oder Alkohol-Lösungen.

Der Körper schmilzt bei 155 °.

Jodbestimmung:

0,1894 g Substanz ergaben 0,0658 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3 \diagdown\!\!\diagdown AsJ$ $CH_3 \diagup$	
J = 18,78 %	18,78 %.

Tridiphenylmethylarsoniumchlorid

$$(C_6H_5C_6H_4)_3 \diagdown\!\!\diagdown AsCl$$
$$CH_3 \diagup$$

Aus dem Jodmethylat erhält man das entsprechende Chlorid durch Kochen einer alkoholischen Lösung mit frisch bereitetem und mit Alkohol gewaschenem Chlorsilber am Rückflußkühler. Der ganze Kolbeninhalt wird nach einer Stunde zur Trockene eingedampft und mit Alkohol aufgenommen, wobei das Chlorid vollkommen rein in Lösung geht. Es ist mir trotz vieler Versuche nicht gelungen, diesen Körper krystallinisch zu bekommen. Nach dem Eindampfen einer alkoholischen Lösung bleibt das Chlormethylat als eine farblose glasige Masse zurück, die bei 112 ° schmilzt. Eine heiße wässerige Lösung erleidet nach dem Erkalten eine milchige Trübung, die selbst nach längerem Stehen keine Krystalle ausscheidet.

Chlorbestimmung:

0,1718 g Substanz ergaben 0,0418 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_3 \diagdown AsCl$ $CH_3 \diagup$	
Cl = 6,06 %	6,02 %.

Primäres Chlorarsin des Diphenyls und Derivate.

Die Überführung des tertiären Arsins in das primäre kann man auch bei dieser Reihe nach der von Michaelis und Loesner angegebenen Methode erzielen. Jedoch gelingt es nicht, das nach der Formel

$$(C_6H_5C_6H_4)_3As + 2AsCl_3 = 3C_6H_5C_6H_4AsCl_2$$

gebildete Diphenylchlorarsin direkt zu isolieren.

Das Spaltungsprodukt wurde einer Vacuumdestillation unterzogen. Bei 18 mm Druck geht bei 40° reines Arsentrichlorid über und nach weiterem langsamen Erhitzen folgt ungefähr bei 180° ein weißes Produkt, das bald erstarrt und den Schmelzpunkt und Geruch des Diphenyls zeigt. Weiter erhitzt zersetzt sich der Rückstand. Versuche, das Chlorid durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln der braunschwarzen Masse rein zu entziehen, blieben ebenfalls erfolglos. Daß sich das Diphenylchlorarsin gebildet haben muß, beweist die Darstellung der Diphenylarsinsäure.

Arsinsäure des Diphenyls

(Phenylphenylenarsinsäure)

$$C_6H_5C_6H_4AsO(OH)_2.$$

7 g Tridiphenylarsin werden mit der 10fachen

Menge Arsentrichlorid in einem Rohr eingeschlossen und 35 Stunden auf 220° erhitzt. Die nach der Entfernung des Arsentrichlorids durch Destillation im Vacuum zurückbleibende zähflüssige braunschwarze Masse erstarrt bald und wird zur Entfernung des ausgeschiedenen Arsens in Eisessig gelöst und filtriert. Unter Kühlung setzt man zu dieser Lösung 8 ccm Wasserstoffsuperoxyd, erhitzt noch kurze Zeit, nachdem die anfangs stürmische Reaktion vorüber ist, und dampft zur Trockene. Den Rückstand löst man in Alkohol und kocht 3—4 Stunden mit Tierkohle am Rückflußkühler. Nach dem Filtrieren und Eindampfen der alkoholischen Lösung, behandelt man den weißen Rückstand mit verdünnter Natronlauge, wobei die bei der Spaltung gebildeten Nebenprodukte zurückbleiben und die Säure in Lösung geht. Mit konzentrierter Salzsäure fällt sie aus der alkalischen Lösung in weißen Flocken aus. Die Säure ist löslich in Alkohol und heißem Wasser. Aus letzterem bekommt man sie beim Erkalten in kleinen Blättchen, deren Schmelzpunkt 275° ist.

Elementaranalyse:

0,1338 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2542 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5C_6H_4AsO(OH)_2$	
C = 51,80 %	51,78 %
H = 3,96 %	4,11 %.

Arsinoxyd des Diphenyls

(Phenylphenylenarsinoxyd)

$C_6H_5C_6H_4AsO.$

Nach einer Angabe von Michaelis[1]) gelang es mir, das Diphenylarsinoxyd und daraus das Diphenylchlorarsin darzustellen.

Ohne den durch Destillation von überschüssigem Arsentrichlorid befreiten Rückstand einer Reinigung zu unterziehen, wird er einige Zeit mit einer Natrium-Carbonat-Lösung gekocht. Das entstandene Oxyd erstarrt nach dem Erkalten und kann dann gut abfiltriert werden. Vorher kocht man es zweckmäßig zur Entfernung des Natriumarsenits, das sich mit den noch anhaftenden Spuren von Arsentrichlorid gebildet hat, einige Male mit Wasser aus. Nach mehrstündigem Kochen mit Tierkohle wird die alkoholische Lösung vollkommen entfärbt und liefert nach dem Verdrängen des Alkohols eine dicke ölige Masse, die mit einigen Tropfen Alkohol zum Erstarren gebracht wird. Zur Reinigung genügt mehrmaliges Auskochen mit Aether, Lösen des Rückstandes in Alkohol und Ausfällen des Oxyd mit Wasser. (Die Lösung des Diphenylarsinoxyds in heißem Alkohol kann durch Zugabe eines Tropfen Salzsäure wesentlich beschleunigt werden.) Krystallisiert konnte diese Verbindung nicht erhalten werden. Schmelzpunkt 198 °.

---

[1]) Ann. d. Chemie 320, 274.

Elementaranalyse:

0,2016 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,4358 g CO_2 und 0,0672 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5C_6H_4AsO$	
C = 59,02 %	58,96 %
H = 3,69 %	3,73 %.

Chlorarsin des Diphenyls

(Phenylphenylenchlorarsin)

$C_6H_5C_6H_4AsCl_2$

Aus dem reinen Diphenylarsinoxyd läßt sich das Dichlorid durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure quantitativ darstellen. Es bildet zunächst farblose ölige Tröpfchen, die nach dem Erkalten erstarren. Man filtriert die feste Masse ab und wäscht einige Male zur Entfernung der anhaftenden Salzsäure mit Wasser nach. Die Verbindung ist so erhalten vollständig rein und zeigt einen Schmelzpunkt von 74 °.

Chlorbestimmung:

0,1928 g Substanz ergaben 0,1848 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5C_6H_4AsCl_2$	
Cl = 23,74 %	23,70 %.

Das Diphenylchlorarsin ist leicht löslich in Benzol, kann jedoch hieraus nicht krystallisiert erhalten werden.

Nach Verdunsten einer Lösung von Ligroin oder Aether erhält man kleine weiße Krystalle. Bei längerem Stehen an der Luft zersetzt sich das Chlorid teilweise, was durch das Steigen des Schmelzpunktes erwiesen ist.

Wenn man auf das so dargestellte Diphenylchlorarsin einen trockenen Strom von Chlorgas einwirken läßt, findet unter Erwärmung eine Absorbtion von Chlor statt und es bildet sich Diphenylarsintetrachlorid. Dieses hat eine gelbe Farbe und ist vollkommen unbeständig. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft zerfließt es und verwandelt sich in Diphenylarsinsäure.

Arsinsulfid des Diphenyls.

(Phenylphenylenarsinsulfid)

$C_6H_5C_6H_4AsS$.

Die Darstellung dieses Sulfids ist ähnlich der des tertiären. In die alkoholische Lösung des Diphenylarsinoxyds des Dichlorids leitet man Schwefelwasserstoffgas. Der gebildete Körper scheidet sich in Flocken aus, die abfiltriert und aus heißem Chloroform umkrystallisiert werden. In Alkohol, Ligroin, Benzol und Petroläther ist das Sulfid unlöslich. Schmelzpunkt 190 °.

Schwefelbestimmung:

0,2024 g Substanz ergaben 0,1834 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5C_6H_4AsS$	
S = 12,35 %	12,44 %.

Arsenodiphenyl

$C_6H_5C_6H_4As = AsH_4C_6H_5C_6$.

Eine den Azoverbindungen entsprechende Arsenverbindung wurde zuerst von Michaelis und Schulte[1]) dargestellt. Zur Darstellung der entsprechenden Verbindung dieser Reihe kann man, da das Diphenylarsinoxyd vorhanden ist, die Reduktionsmethode mit phosphoriger Säure in Anwendung bringen.

1 g Diphenylarsinoxyd werden im Überschuß mit krystallinischer phosphoriger Säure in alkoholischer Lösung gekocht. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und dann bemerkt man das Ausscheiden eines intensiv gelben Körpers. Dieser wird abfiltriert und mit heißem Alkohol mehrmals ausgewaschen. Es ist mir nicht gelungen, diese Arsenoverbindung in irgend einem organischen Lösungsmittel aufzulösen, und infolgedessen konnte sie nicht umkrystallisiert werden. Das Resultat beweist, daß der Körper ohne weitere Reinigungsprozesse einheitlich erhalten worden ist.

Schmelzpunkt 210 °.

Elementaranalyse:

0,1788 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4138 g CO_2 und 0,0636 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5C_6H_4)_2As_2$	
C = 63,16 %	63,11 %
H = 3,95 %	3,97 %.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. G. 14, 912.

Darstellung sekundärer Stibine.

Ebenso wie Michaelis und La Coste[1]) zu den primären Arsinen gelangten, versuchte ich der Formel:

$$(C_6H_5)_2Hg + SbCl_3 = C_6H_5SbCl_2 + C_6H_5HgCl$$

gemäß primäre Stibine darzustellen. Es wurden molekulare Mengen Quecksilberdiphenyl und Antimontrichlorid in einem Rundkolben in Xylol-Lösung längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt und das erkaltete Reaktionsprodukt von dem ausgeschiedenen Quecksilbermonophenylchlorid C_6H_5HgCl abfiltriert. Das Filtrat wurde durch Destillation vom größten Teil des Xylols befreit und der Rest einer fraktionierten Vacuumdestillation unterzogen. Da große Mengen Antimontrichlorid zurückerhalten wurden, war anzunehmen, daß die Reaktion nur in geringem Masse stattgefunden hatte. Selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln, um die Luft ganz von den Produkten auszuschließen, war es nicht möglich, das primäre Stibin zu erhalten. Bei allen angestellten Versuchen wurde das Quecksilbermonophenylchlorid, das sich schon in der Kälte ausscheidet, quantitativ gewonnen, es mußte also eine Reaktion mit Antimontrichlorid stattgefunden haben. In der Tat hatte sich das sekundäre Stibinchlorid $(C_6H_5)_2SbCl$ entsprechend der Gleichung

$$2(C_6H_5)_2Hg + SbCl_3 = (C_6H_5)_2SbCl + 2C_6H_5HgCl$$

gebildet, das sich in Form des Oxyds isolieren ließ.

[1]) Ann. d. Chem. 201, 203.

Ausführung: In einem Rundkolben von 500 g Inhalt werden in ca. 100 g wasserfreiem Benzol 6 g $SbCl_3$ gelöst. Hierzu fügt man unter Schütteln eine Lösung von 17,5 g $(C_6H_5)_2Hg$. In der Kälte scheidet sich das gebildete C_6H_5HgCl krystallinisch aus, jedoch erwies sich als zweckmäßig das Gemisch noch ungefähr eine halbe Stunde am Rückflußkühler zu erhitzen. Das Gemisch läßt man gut abkühlen und filtriert in eine Saugflasche. Zur Beseitigung des überschüssigen $SbCl_3$ schüttelt man das durch Destillation verminderte Filtrat mit konz. Salzsäure und destilliert alsdann das Benzol ganz ab. Der Rückstand, der noch kein reines Diphenylchlorstibin darstellt, wird zur Erhaltung des reinen Stibins mit Alkohol aufgenommen und dann mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt, wobei etwa gebildetes primäres Stibin in Lösung geht und das Oxyd $(C_6H_5)_4Sb_2O$ nach der Destillation des Alkohols auf dem Boden des Rundkolbens als dickes Öl zurückbleibt, sodaß man es durch Dekantieren mit Wasser von der anhaftenden Natronlauge befreien kann. Das Öl wurde mit Essigäther aufgenommen und diese Lösung ergab beim Verdunsten das Oxyd in reinem Zustande. Zunächst ist es noch ölig, wird aber nach kurzem Reiben fest und schmilzt bei 78 °.

Elementaranalyse:

0,1864 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,3480 g CO_2 und 0,0596 g H_2O.

Antimonbestimmung:

0,4232 g Substanz ergaben 0,2266 g Sb_2O_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5)_4Sb_2O$	
C = 51,06 %	50,92 %
H = 3,54 %	3,58 %
Sb = 42,58 %	42,29 %.

Ausbeute ca. 5 g.

Aus diesem Oxyd wurde die schon von A. Michaelis und Reese[1]) dargestellte Säure $(C_6H_5)_2SbO(OH)$ durch Oxydation in alkalischer Lösung erhalten. Das Oxyd wurde mit Natronlauge übergossen und tropfenweise Perhydrol hinzugefügt. Nach dem Abkühlen des erhitzten Reaktionsgemisches erwärmt man noch kurze Zeit und filtriert ab. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und die Säure, die sich in schönen weißen Flocken abscheidet, zeigt die bekannten Eigenschaften. Versuche, ein Salz dieser Säure darzustellen, blieben erfolglos, was auf den zu schwach sauren Charakter der Säure zurückzuführen ist. In konz. Ammoniak gelöst und filtriert, bleibt nach dem Verdunsten des Ammoniaks im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure die Säure als hautartiges Gebilde zurück. Eine berechnete Menge von Natriumalkoholat vermag die Säure nicht vollkommen zu lösen, jedoch ist die Säure in einem Überschuß von Natriumalkoholat leichter löslich als in Natronlauge. In starken organischen Basen wie Chinolin und Pyriden ist die Säure auch

[2]) Ann. 233, 59.

leicht löslich. Nach dem Verdunsten des Überschusses oder auf Zusatz von Alkohol, Aether oder Wasser zu der Lösung erhält man auch hier die Säure zurück.

Durch Einleiten von H_2S in eine alkoholische Lösung der Säure hoffte ich ein vierfachphenyliertes Antimonpentasulfid:

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2Sb = S \\ \qquad\qquad\quad > S \\ (C_6H_5)_2Sb = S \end{array}$$

erhalten zu können.

Statt dessen erhielt ich ein Öl, daß aus heißem Alkohol schön krystallisierte und die Eigenschaften des schon bekannten Sulfides des dreiwertigen Antimons hatte. Es war also eine Reduktion der Diphenylstibinsäure unter Abscheidung von Schwefel eingetreten.

$$2(C_6H_5)_2Sb\begin{cases} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH \end{cases} + 3H_2S = \begin{array}{l} (C_6H_5)_2Sb \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad > S \\ (C_6H_5)_2Sb \diagup \end{array} + 4H_2O + S_2$$

Aus diesem Sulfid versuchte ich ein den anorganischen Sulfosalzen entsprechendes Salz darzustellen, wie es mit den organischen Arsinen schon gelungen ist. Der Formel:

$$(C_6H_5)_4Sb_2S + Na_2S + 2S = 2(C_6H_5)_2Sb\begin{cases} \diagup SNa \\ \diagdown\!\!\!\diagdown S \end{cases}$$

entsprechend, wurde ein Mol. des Sulfids, ein Mol. Natriumsulfid und zwei Mol. Schwefel zunächst in wässeriger Lösung zusammen gebracht, wobei jedoch eine Lösung des Diphenylstibinsulfides nicht eintrat.

Ich ließ deswegen die Körper in demselben Verhältnis in alkoholischer Lösung aufeinander einwirken. Nach dem Verdunsten des Alkohols im Vacuumexsiccator blieb ein gelber unangenehm riechender Rückstand, der sich in Wasser bis auf wenig ausgeschiedenen Schwefel leicht löst, und mit Säure zersetzt, das Monosulfid ergibt. Es ist anzunehmen, daß sich das Sulfosalz gebildet hatte, jedoch war es nicht möglich dieses zu isolieren, da sich aus der wässrigen Lösung nach längerem Stehen sehr leicht Schwefel ausscheidet und das Monosulfid zurückgebildet wurde.

Diphenylmethylstibin

$(C_6H_5)_2SbCH_3$.

Das durch Kondensation von Quecksilberdiphenyl mit $SbCl_3$ erhaltene gemischte Stibinchlorid wurde einer Vacuumdestillation unterworfen und das unregelmäßig übergehende Destillat bei 25 mm Druck bis 250° aufgefangen. In einem Rundkolben, der durch einen Grignardschen Aufsatz mit Rückflußkühler und Scheidetrichter verbunden ist, läßt man Jodmethyl in trockenem Aether gelöst auf Magnesiumspäne einwirken und gibt dann tropfenweise das Destillat in Äether gelöst hinzu. Es tritt hierbei eine heftige Reaktion ein und nach jedem Tropfen findet eine Gelbfärbung statt, die so lange verschwindet, als genügend Magnesiummethyljodid vorhanden ist. Nach Beendigung der Reaktion zersetzt man den Kolbeninhalt, an dessen Boden sich

ein öliger Kuchen abgesetzt hat, mit Eisstückchen und Wasser, schüttelt gut um und bringt den ganzen Inhalt in einen Scheidetrichter. Die wässrige Schicht mit suspendiertem basischen Magnesiumjodid wird von der ätherischen getrennt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether zum größten Teil abdestilliert. Den Rest entfernt man im Vacuumexsiccator. Man erhält so ein Oel, das in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Es ist nicht unversetzt destillierbar und auch mit Wasserdämpfen nur sehr schwer flüchtig. Eine ätherische Lösung trübt sich an der Luft. Die alkoholische Lösung reduziert Silber und Quecksilbersalze in ihren Lösungen. Das Öl hat einen unangenehm stechenden Geruch, der an den der Isonitrile erinnert. Zwei Verbrennungen, die mit großer Vorsicht ausgeführt wurden, verliefen außergewöhnlich heftig und gaben nur annähernde Resultate.

Elementaranalyse I:

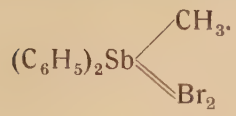
0,2024 g Substanz ergaben 0,3834 g CO_2 und 0,1018 g H_2O.

Elementaranalyse II:

0,1526 g Substanz ergaben 0,2892 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5)_2SbCH_3$	
C = 53,94 %	I. 51,66 % C
H = 4,49 %	5,62 % H
	II. 51,69 % C
	4,27 % H

Diphenylmethylstibindibromid

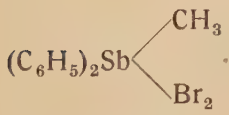


Die beschriebene Verbindung wurde in trockenem Aether gelöst, schnell filtriert und zum Filtrat eine Lösung von elementarem Brom in Aether gegeben. Es findet eine sofortige Aufnahme des Broms statt, und nach kurzer Zeit scheiden sich sehr schöne weiße Krystalle auf dem Boden des Gefässes ab, die abfiltriert und mit Aether nachgewaschen wurden. Das so erhaltene Bromid läßt sich sehr gut aus heißem Eisessig umkrystallisieren und hat den Schmelzpunkt 210 °. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Aether und Natronlauge.

Elementaranalyse:

0,1068 g Substanz lieferten 0,1370 g CO_2 und 0,0302 g H_2O.

0,1512 g Substanz mit CaO im Rohr geglüht ergaben 0,1260 g AgBr.

Berechnet für: 	Gefunden:
C = 34,74 %	34,99 %
H = 2,9 %	3,14 %
Br = 35,63 %	35,47 %.

Tetraphenylstibinoxybromid

$$(C_6H_5)_2Sb{=}Br_2$$
$$\diagdown\!\!\diagup O$$
$$(C_6H_5)_2Sb{=}Br_2$$

Diese Verbindung wird leicht erhalten, indem man das Oxyd in wasserfreiem Aether löst und eine ätherische Bromlösung hinzufügt. Es findet sofortige Aufnahme des Broms statt; am Farbenumschlag von farblos in schwach gelb ist das Ende der Reaktion zu erkennen. Der Aether wird im Vacuumexsikkator abgedampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Es resultiert ein fein krystallinisch weißer Körper vom Schmelzpunkt 176 °, der sich in Natronlauge leicht löst. Nach Zusatz von Salzsäure erhält man aus dieser Lösung, wie der Schmelzpunkt zeigt, die vorher beschriebene Diphenylstibinsäure.

Brombestimmung:

0,1886 g Substanz ergaben mit CaO im Rohr geglüht 0,1592 g AgBr.

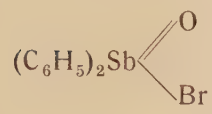
Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_5)_4Sb_2OBr_4$	
Br = 36,17 %	35,92 %.

Dieses Bromid wurde mit Alkohol behandelt und filtriert. Eine Brombestimmung des in Alkohol schwer löslichen Rückstandes vom Schmelzpunkt 202 ° stimmt auf das Diphenylstibinoxybromid: $(C_6H_5)_2Sb\langle{}^{O}_{Br}$.

Brombestimmung:

0,0914 g Substanz ergaben im Rohr mit CaO geglüht 0,0464 g AgBr.

Berechnet für: Gefunden:



21,62 % Br 21,6 % Br.

Das eingedampfte alkoholische Filtrat riecht, wenn es fast trocken ist, stark nach Bromwasserstoff. Löst man den trockenen Rückstand wieder in Alkohol und läßt einige Zeit stehen, so scheidet sich die Diphenylstibinsäure ab, die am Schmelzpunkt zu erkennen ist.

Analog dem oben beschriebenen Tetrabromid versuchte ich die Chlorverbindung darzustellen. Es wurden 2 g des Oxydes in wasserfreiem Aether gelöst und in die Lösung ganz trocknes Chlor geleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich sehr schöne Krystalle ab, die abfiltriert den Schmelzpunkt 176° haben. Diese Verbindung ist identisch mit dem bereits von A. Michaelis und Reese[1]) dargestellten wasserhaltigen Diphenylstibintrichlorid.

Chlorbestimmung:

0,2266 g Substanz lieferten im Rohr mit CaO geglüht 0,2470 g AgCl.

Berechnet für: Gefunden:

$(C_6H_5)_2SbCl_3+1H_2O$

26,70 % 26,95 % Cl.

[1]) Ann. 233, 58.

Die Chlorierung des Oxydes wurde wiederholt in Chloroform, das vorher durch viermaliges Ausschütteln mit Wasser von dem etwa anhaftenden Alkohol befreit und alsdann mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Anstatt Chlor in die Lösung einzuleiten, verwandte ich eine mit Chlor gesättigte frisch bereitete Chloroformlösung und trug diese in die Chloroformlösung des Oxydes ein. Nach einiger Zeit schieden sich aus dieser Lösung im Vacuumexsikkator über Paraffin schöne weiße Krystalle ab, die ebenfalls mit dem Diphenylstibintrichlorid in ihrem Verhalten identisch waren.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer sage ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse und für die wertvollen Ratschläge, die er mir während der Ausführung zuteil werden ließ, meinen aufrichtigsten Dank.

Rostock, 16. Dezember 1911.

Lebenslauf.

Als Sohn des Fabrikanten Ludwig Lettermann und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Haarmann, wurde ich am 31. Dezember 1888 zu Elberfeld geboren. Nach dreijährigem Besuch einer Elementarschule trat ich Ostern 1898 in die Sexta des Realgymnasiums zu Elberfeld ein und verließ es mit dem Versetzungszeugnis nach Obersekunda Ostern 1904. Von Ostern 1904—1905 nahm ich an dem ganztägigen Unterricht der höheren Handelsschule zu Elberfeld teil und begann daran anschließend am chem. Institut „Fresenius" Chemie zu studieren. Nach dreisemestrigem Studium bekleidete ich an demselben Institut eine Assistentenstelle in der Nahrungsmittelabteilung bis zum 1. Oktober 1907. Eine hartnäckige Krankheit hinderte mich, im Wintersemester 1907/08 meine Studien fortzusetzen. Erst Sommersemester 1908 ging ich nach Marburg, bestand dort am 3. November desselben Jahres das Verbandsexamen und blieb bis Ende des Wintersemesters 1908/09. Der erste Teil vorliegender Arbeit über aromatische Arsine wurde im Sommersemester 1909 und Wintersemester 1909/10 auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Diese Arbeit unterbrach ich ein Jahr, in dem ich in Straßburg studierte und mich gleichzeitig auf die Reifeprüfung vorbereitete, die ich im März 1911 in Gummersbach (Rhld.) als Extraneer bestand. Im Sommersemester 1911 erweiterte ich vorliegende Arbeit durch das Studium aromatischer Stibine.